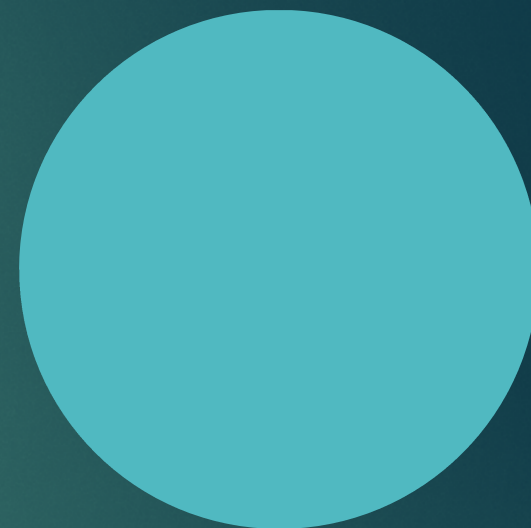


Conhecimentos Básicos para o Cálculo (correto) de Lupulagem

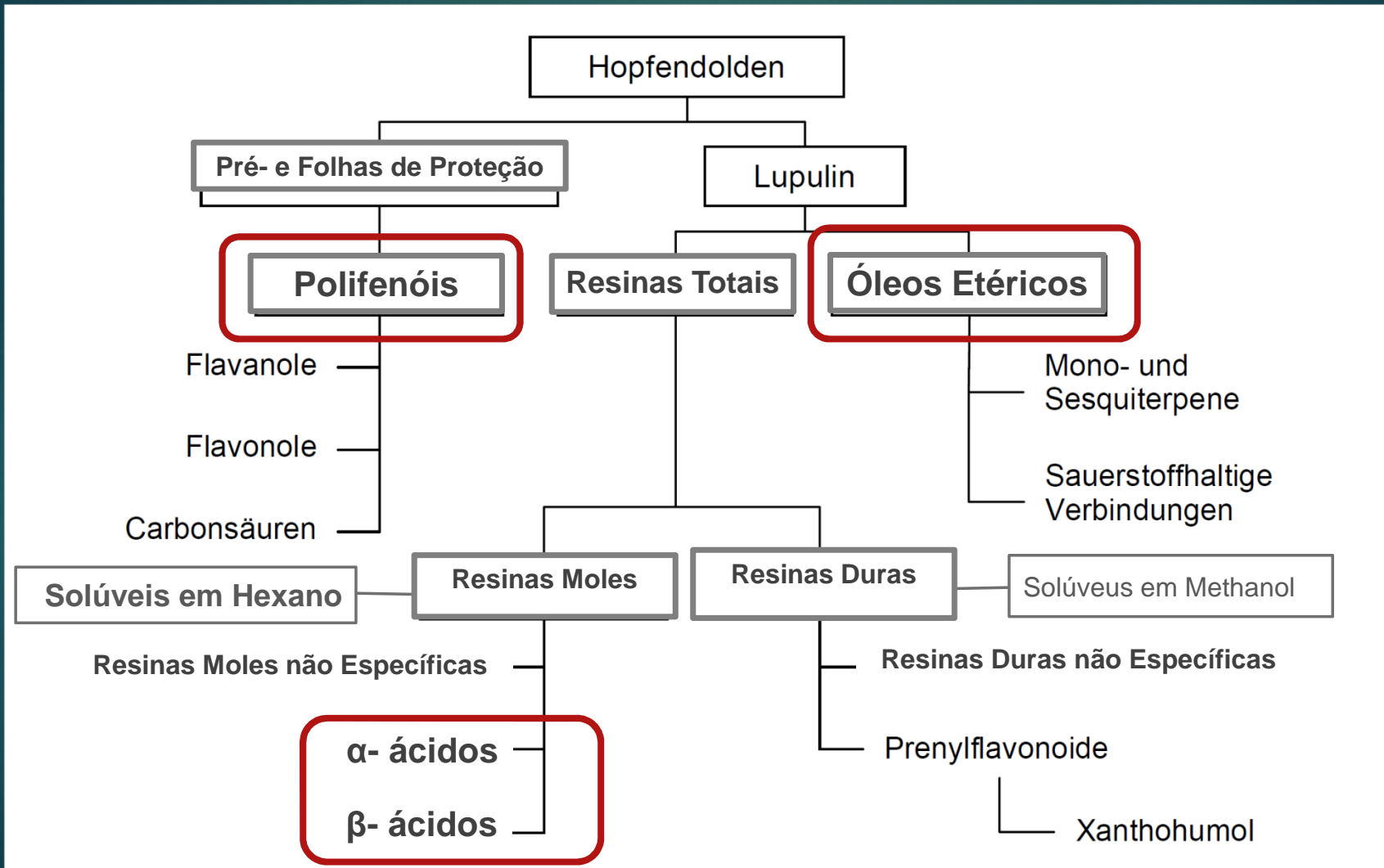


PARANÁ - JUNHO 2016



Componentes do Lúpulo

2



Compostos de Amargor - Lúpulo

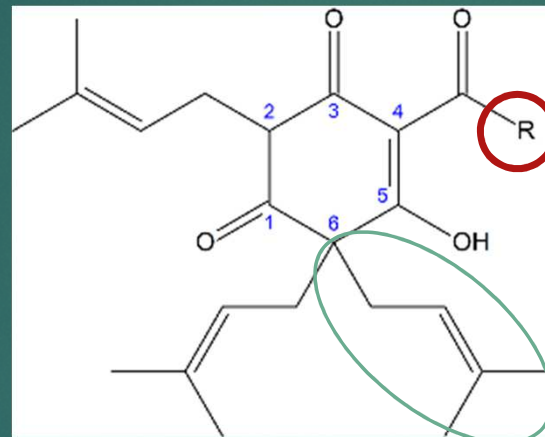
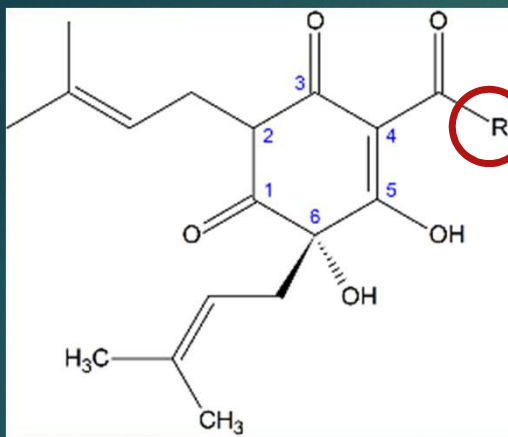
- Poucas plantas possuem um **alto teor** de compostos de amargor como o Lúpulo.
- Na química do lúpulo são diferenciadas as **Resinas Duras** (solúveis em **Metanol**, mas não em Hexanos) e **Resinas Moles** (solúveis em **Hexanos**).
- Os compostos específicos mais importantes da fração de Resinas Moles são chamados de **Alfa e Beta-ácidos**.
- Se trata de Homólogos com estrutura química muito parecida.
- Além disso existem ainda outros compostos estruturalmente modificados, que já existem na planta „fresca“ ou que são formados após a colheita, principalmente por oxidação durante o armazenamento > **Resinas Moles e Duras Não Específicas**

Compostos de Amargor - Lúpulo

α - e β -Ácidos

4

A Humulona / Lupulona das Resinas Moles α / β são compostas principalmente de Humulona (α -ácidos)/ Lupulona (β -ácidos) além de seus derivados.



A parcela de Co-Homólogos representa um aspecto característico das variedades de Lúpulo. Ad-Homólogos variam consideravelmente menos e representam em todas as procedências < 20 %

Conteúdo total de α - e β -Ácidos é, dependendo da variedade, entre 7-25%.

Com algumas exceções a porcentagem $\alpha > \beta$

A proporção α / β depende de variedade

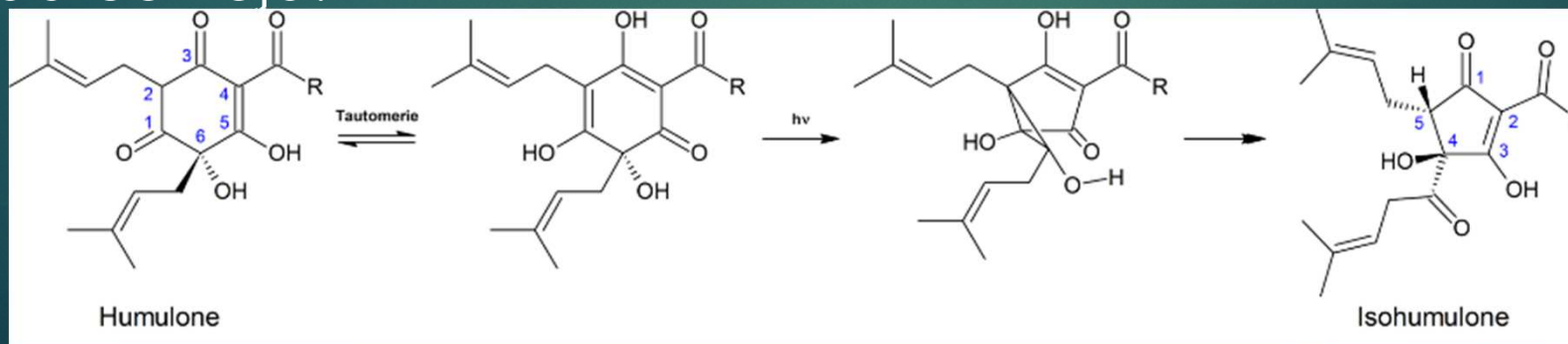
α -Ácidos	Rest R	[%]
Humulona	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	35-70
Cohumulona	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20-65
Adhumulona	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	10-15
Préhumulona	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1-10
Posthumulona	CH_2CH_3	1-3

β -Ácidos	Rest R	[%]
Lupulona	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	35-55
Colupulona	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20-55
Adlupulona	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	10-15
Prélupulona	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1-3
Postlupulona	CH_2CH_3	?

Compostos de Amargor do Lúpulo

O composto de amargor mais importante para a cerveja é o **iso- α -Ácido**

- ▶ Os α -Ácidos do lúpulo são pouco amargos e na cerveja, infimamente solúveis.
- ▶ Durante a fervura do mosto, uma parte dos α -Ácidos são isomerizados em iso- α -Ácidos. Rendimentos de 20 até 45 %.
- ▶ As formas isomerizadas são os principais compostos de amargor da cerveja.



Compostos de Amargor do Lúpulo

Demais Compostos de Amargor

- ▶ Em paralelo ao α - e iso- α -Ácido, são solubulizados na cerveja, uma grande quantidade de outros compostos de amargor (≈ 100) que, na forma "fresca,, conferem uma agradável impressão e amargor. (Não Iso- α -Ácidos = **NIAA**)
- ▶ Como por exemplo: **Huluponas** (Produtos de transformação oxidativa dos β -Ácidos) conferem uma sinergia e aumentam a sensação de amargor.
- ▶ A relação de α -Ácidos com NIAA está atrelado a variedade.

Lúpulos Aromáticos são mais ricos em NIAA ! E por isso tem uma **maior** e positiva contribuição para o amargor da cerveja.

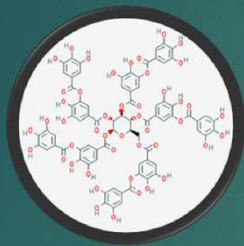
Complexidade do Amargor da Cerveja

7

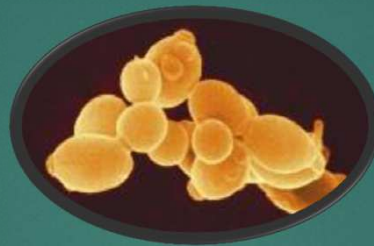
Amargor da cerveja resulta de diversas substâncias e conduções do processo



Amargor Proteico
Cuidar separação do Trub



Amargor de Taninos
Usar lúpulos frescos



Amargor da Levedura
Levedura com alta vitalidade (ICP) e viabilidade (Teste Azul de Metileno)



Maltes Torrados
Para cervejas escuras e maltes com pouca cor ou grau de torrefação utilizar (Munique Tipo II, Carared®...)



Minerais
Cuidar qualidade da água

Componentes de Aroma do Lúpulo

Posição Atual: mais de 400 aromas do lúpulo identificados

Se comparado os aromas de lúpulo com por exemplo com a baunilha e outras frutas (um ou poucos componentes de aroma são incorporados) é muito mais complexo.

A soma de todos os aromas do lúpulo é chamado de „Óleos do Lúpulo“ ou Aromas Totais

Descrição dos componentes:

- ▶ Quanto a sua solubilidade:
 - ≈ 60-80 % dos óleos totais não são solúveis no mosto ou na cerveja e volatilizam durante a fervura.
- ▶ Quanto a sua contribuição de aroma
 - = Limiar de Percepção (Concentração com efeito sensorial)

Componentes de Aroma do Lúpulo

9

→ A composição dos aromas no lúpulo estão relacionados a variedade

A composição e a interação das substâncias de aroma encontrados na cerveja não são idênticos aos determinados no lúpulo .

Dos >400 componentes no lúpulo

- ▶ <50 idênticos na cerveja
- ▶ <50 quimicamente alterados na cerveja
- ▶ >300 volatilizaram ou absorvidos



Componentes de Aroma do Lúpulo

10

Participação dos diversos grupos de componentes de óleos etéricos do lúpulo.

Kohlenwasserstoffe	
Monoterpene	40 %
Sesquiterpene	40 %
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	< 1 %
Sauerstoffhaltige Verbindungen	
Carbonsäure-Ester	15 %
Carbonsäuren	1 %
Monoterpenoxide	1 %
Sesquiterpenoxide	1 %
Aliphatische Aldehyde und Ketone	1 %
Sauerstoffhaltige Thiole	< 1 %

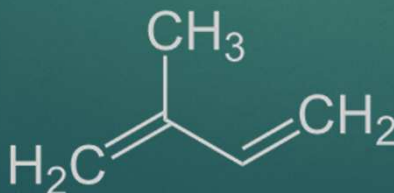
Para o clássico aroma lupulado na cerveja (para dosagem na fase quente) são responsáveis, numa primeira linha, apenas as ligações voláteis com oxigênio (e em partes com enxofre).

Componentes de Aroma do Lúpulo

11

Grúpo de Substâncias dos Óleos Etéricos do Lúpulo Terpenos

- Terpenos são um grupo grande e bastante heterogêneo de ligações químicas, que aparecem em diversos organismos como compostos **naturais secundários da planta**.
 - São mais de **8.000 Terpenos** conhecidos, e mais de 30.000 terpenoides correlacionados.
 - Os terpenos são o principal componente dos **Óleos Etéricos** produzidos pelas plantas.
 - Muitos terpenos são usados como compostos aromatizantes ou temperos para produtos para perfumaria e cosméticos.
- O composto principal encontrado em todos os terpenos é o **Isopreno (C5)**

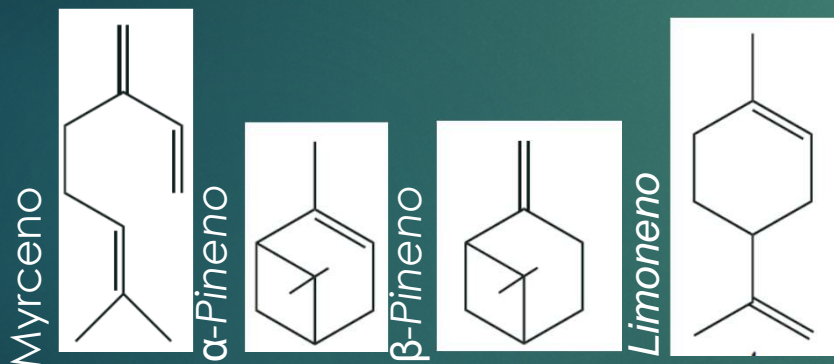


Componentes de Aroma do Lúpulo

12

Grupo de Substâncias dos Óleos Etéricos do Lúpulo Monoterpenos

Monoterpenos são formados por duas moléculas de Isopreno (C₅)
O prefixo „mono“ está relacionado ao número de grupos de Terpenos completos, (um grupo de Terpenos é representado por dois Isoprenos)

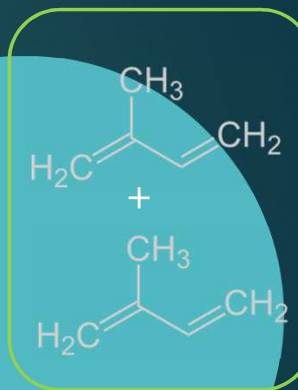


Myrceno é o principal integrante dos óleos

A concentração pode ultrapassar os 50% do total de óleos.
Myrceno é o mais importante e o componente sensorialmente dominante para o aroma verde dos cônes de lúpulo.

Devido sua alta volatilidade, durante a armazenagem do lúpulo, boa parte é perdida, como por exemplo os Sesquiterpenos.

Ao lado dos Myrcenos, o lúpulo possui em quantidades menores (no mínimo 100-vezes menos) outros Monoterpenos Cíclicos como Pinenos ou Limonenos, que também são volatilizados durante a fervura e portanto não tem influência no aroma da cerveja.



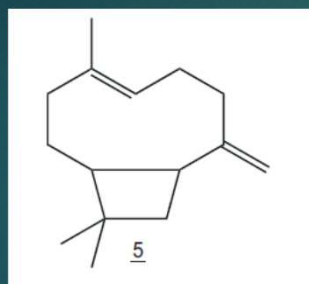
Componentes de Aroma do Lúpulo

13

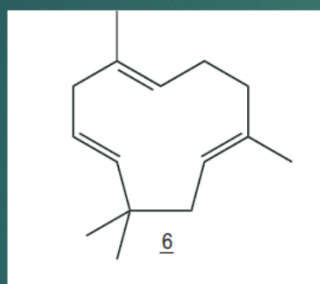
Grupo de Substâncias dos Óleos Etéricos do Lúpulo Sesqui-Terpenos

Sesquiterpenos são formados por três Isoprenos (C15)
(apesar de „sesqui“ ter outro significado),

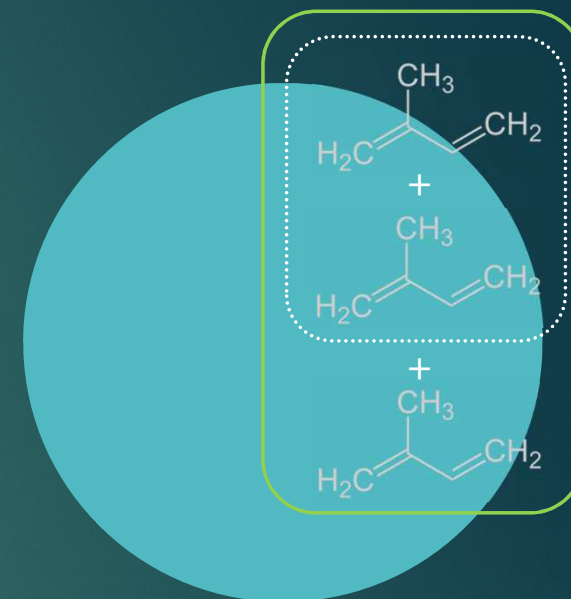
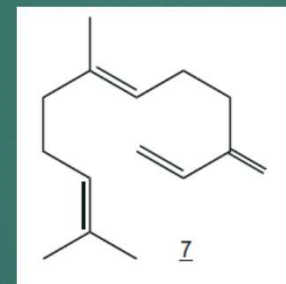
β-Caryophylleno



α-Humuleno



Farneseno



Beta-Caryophylleno e Alpha-Humuleno são os sesquiterpenos mais importantes do lúpulo. Juntos podem representar até 50% da composição dos Óleos Totais. A correlação das quantidades de Beta-Caryophylleno para Alpha-Humuleno, dependendo novamente da variedade, varia em torno de 0,3 a 0,6.

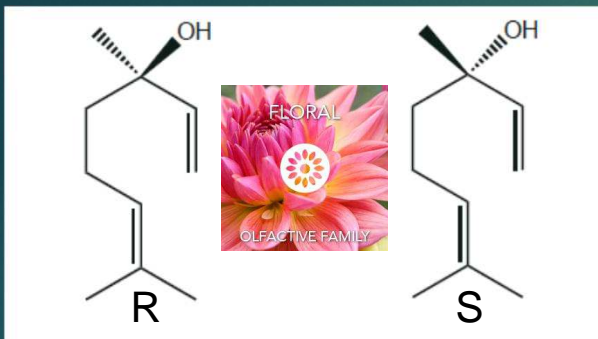
Como os Monoterpenos, todos estes Sesquiterpenos, não são relevantes para o aroma pois, todos volatilizam durante a fervura ou são eliminados nos processos subsequentes.

Componentes de Aroma do Lúpulo

14

Grupo de Substâncias dos Óleos Etéricos do Lúpulo

Monoterpenoxideos



- Linalool é hoje considerado a mais importante **substância indicadora** para o **aroma de lúpulo na cerveja**
- Demais Terpenoxideos: Geraniol → Levedura Citronello; Nerol, Alpha-Terpeniol (todos em regra geral abaixo do limiar aromático de percepção, mas mesmo em concentrações abaixo de 10 ppb podem influenciar em sinergia o aroma do Linalool).

Linalool é:

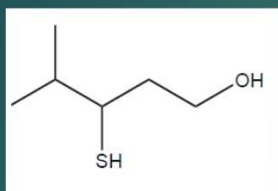
- Junto com o Myrceno, o componente principal do aroma fresco do lúpulo na cerveja.
- É o primeiro aroma de lúpulo, que pôde ser detectado sem nenhuma dúvida, pois sua concentração na cerveja mesmo em processos convencionais de dosagem na fervura, ultrapassam o limiar de percepção de 10 µg por litro (10ppb).

Componentes de Aroma do Lúpulo

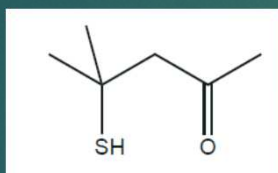
15

Grupo de Substâncias dos Óleos Etéricos do Lúpulo Ativador de Aroma - Thiol (Mercaptano)

3-Mercapto-4-methylpentan-1-ol



4-MMP



- Ao lado dos Monoterpen-Alcoólicos, especialmente o linalol, são alguns outros poucos componentes, provenientes **exclusivamente do lúpulo que afetam significativamente o sabor da cerveja.**
- Trata-se em primeira linha apenas de uma ligação que possui lado da molécula de oxigênio um **Grupo Thiol** (também chamado de Grupo Sulfanyl- ou Mercapto).

Estas substâncias representam alguma importancia para apenas variedades específicas de lúpulo.

- Como por exemplo notas exóticas frutadas e de vinho branco encontrada na variedade Nelson Sauvín da Novazelândia, que está relacionado a presença de composto 3-Mercapto-4-methylpentan-1-ol.
- 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on (4-MMP) é uma ligação, encontrada na variedade americana Cascade (mirtilo)

Estes compostos sulfurosos ressaltam o aroma mesmo em concentrações extremamente baixas, com poucas ng por Litro (ppt) na cerveja.

Componentes de Aroma no Lúpulo

Exemplos de Concentrações para Incremento de Aroma

16

	Myrcene	Linalool
Quant. em Lupulo mg/100g	1000	10
Limiar de Percepção Cerveja µg/l	>150	>10
Taxa de Transferência para a Cerveja %-rel	<1	≈40
Quantidade na Cerveja (100 g/hl) µg/l	<100	40
Incremento de Aroma	Não	Sim

Polifenóis

17

- ▶ \approx 5,000 Polifenóis são conhecidos no mundo vegetal
 - ▶ Polifenóis são ligações que possuem 2 ou mais Grupos Hydroxy ligados a um anél aromático, e são somados as substâncias vegetais secundárias.
 - ▶ Muitas destas tem uma boa reputação (Antioxidante; Captura de Radicais)
 - ▶ Exemplos são Chá, Café, Vinho Vermelho, Temperos
- ➔ Polifenóis (e seus efeitos) são ainda objeto de projetos de investigação em andamento.

Polifenóis do Lúpulo

Conhecemos aproximadamente 150 tipos de Polifenóis no Lúpulo; alguns deles são encontrados apenas no lúpulo.

Polifenóis típicos do lúpulo com efeitos positivos a saúde são por exemplo:

- ▶ Xanthohumol
- ▶ 6- e 8-Prenylnaringenina

Afeitos de Polifenóis (frescos) do lúpulo na cerveja:

- ▶ PF tem participação na formação da turvação coloidal da cerveja
- ▶ PF participam da complexidade de sabor e da sensação na boca da cerveja
- ▶ PF tem um comportamento antioxidativo, e tem por este motivo, um efeito positivo na estabilidade sensorial da cerveja.

Polifenóis do Lúpulo e Sabor na Cerveja

19

Preconcento:

- PF são responsáveis por um amargor desagradável (Amargor de Taninos)

> Mais de 50 anos atrás:

- Lúpulo era armazenado e empacotado em ambiente com oxigênio → PF oxidados e polimerizados.
- Fervuras Longas (>120 min.) muito contato com oxigênio

Hoje:

- Lúpulos são armazenados em câmara fria
- Lúpulo e pellets são armazenados em embalagem com gás inerte
- Fervura <60 min sem incorporação de ar/O₂
- Polifenóis do lúpulo são dosados frescos na produção da cerveja

→ **Influencia positiva na estabilidade/durabilidade da Cerveja**

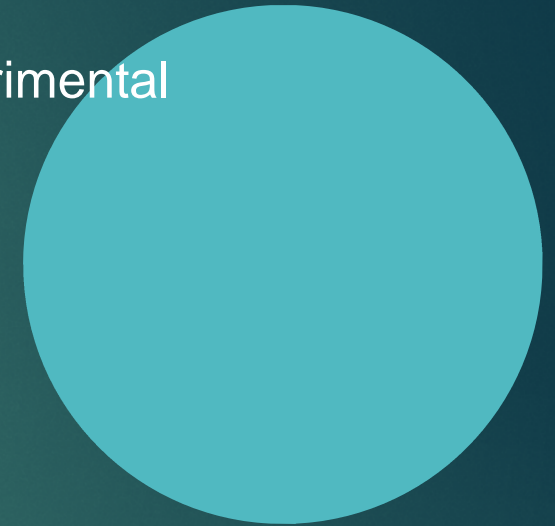
Polifenóis do Lúpulo

Rendimentos de Polifenóis de Lúpulo

- ▶ Resultados de experimentos realizados na cervejaria experimental em St. Johann

Polifenóis do Lúpulo	Rendimentos em %
Início da Fervura	60-70%
Meio da Fervura	~ 60%
Fim da Fervura	50-60%
Whirlpool	40-60%
Dry Hopping	50-70%

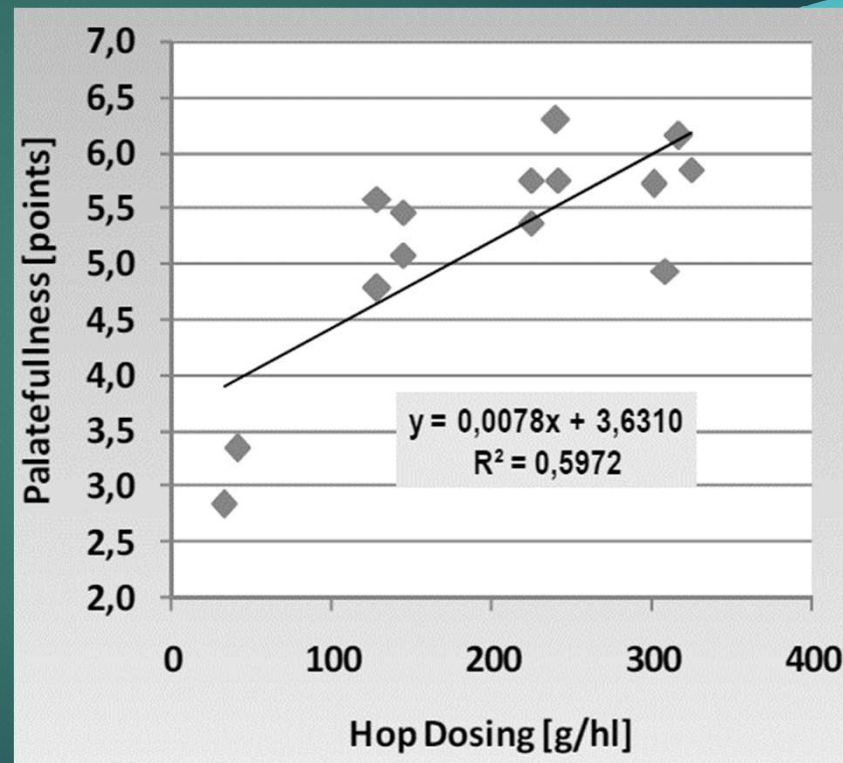
- ▶ Boa solubilidade no mosto quente
- ▶ Absorção no Trub Quente etc.



Polifenois do Lúpulo

Corpo da Cerveja

n = 14

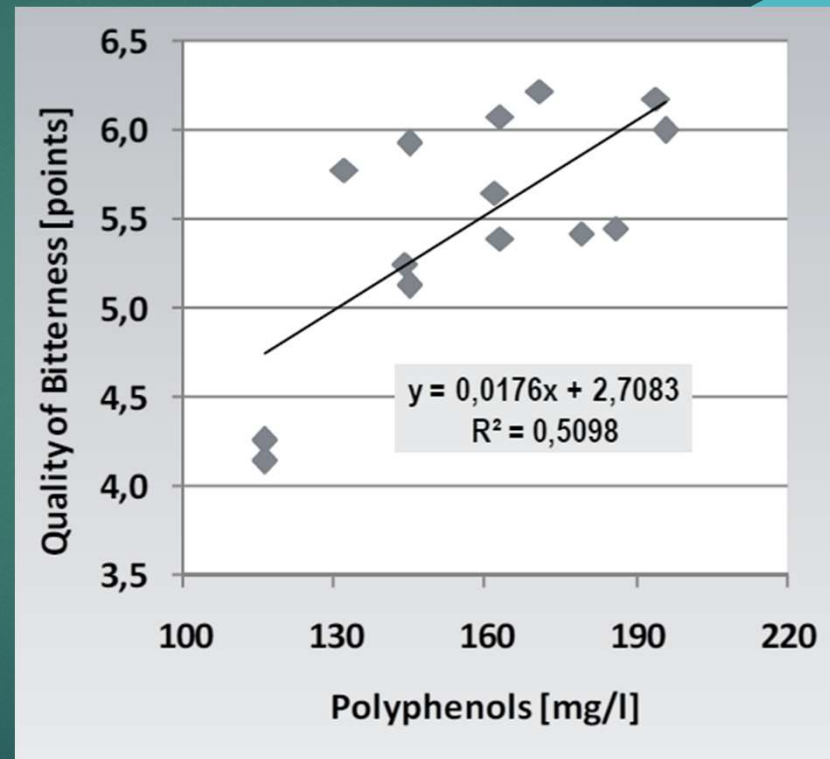


** significante

Polifenóis do Lúpulo

Qualidade do Amargor

n = 14



** significante

Cálculo Dosagem de Lúpulo (amargor)

23

$$\text{Dosagem de Lúpulo [g]} = \frac{\text{Amargor Desejado Cerveja} \times \text{Volume Apronte [L]}}{\text{Rend. Amargor [\%]} \times \text{Conc.}\alpha \text{ do Prod. [\%]} \times 1000 \text{ [mg/g]}} \times 100\%$$

Informações Necessárias para um Cálculo Correto:

1) **Analises:** Como foi medido a concentração de α - no lúpulo?

- Análise **Específica** com HPLC (EBC 7.7)?

▶ „Amargor Desejado Cerveja" é a concentração real esperada em:
Iso- α -Ácido em mg/l

- Análise **não Específica** com Condutivímetro (EBC 7.5)?

▶ „Amargor Desejado Cerveja" e a concentração real esperada em:
Total de Composto de Amargor Solubilizados (IBU)

→ **Específico α < Não Especifico α !**

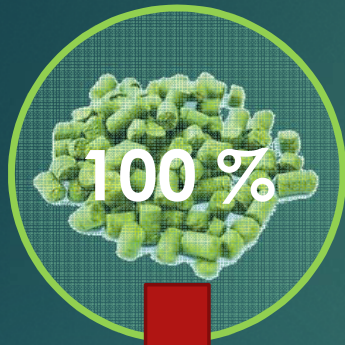
Se não observado este detalhe > Risco de suber ou subdosagem

2) **Rendimento de Amargor**

Cálculo de uma Dosagem de Lúpulo

Rendimento, Balanço do Amargor

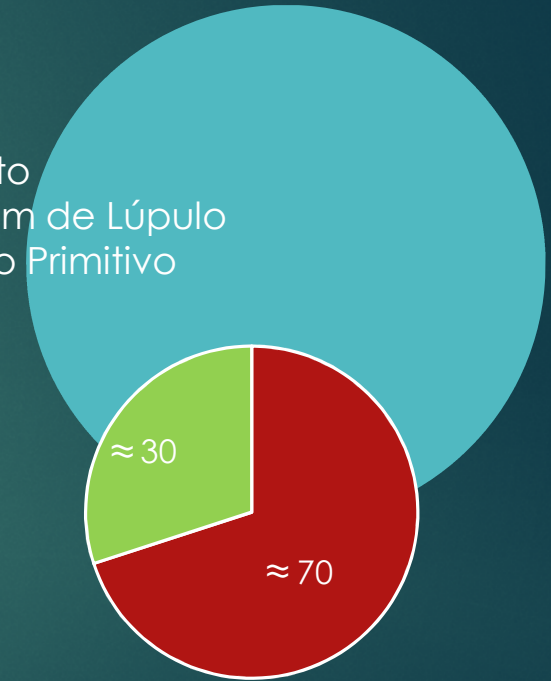
24



- 1) Tempo e Temperatura
- 2) pH
- 3) Tipo do Produto
- 4) Frescor/Idade do Produto
- 5) Quantidade da Dosagem de Lúpulo
- 6) Concentração do Mosto Primitivo
- 7) Composição do Mosto
- 8) Sistema de Fervura

Perdas de compostos de amargor até a **Cerveja** pronta

- Bagaço do Lúpulo : 10 %
- Trub Quente e Frio: 30 %
- Fermentação/Maturação: 30 %
- Oxidação e decomposição térmica



■ Verluste ■ Gelöste Bitterstoffe

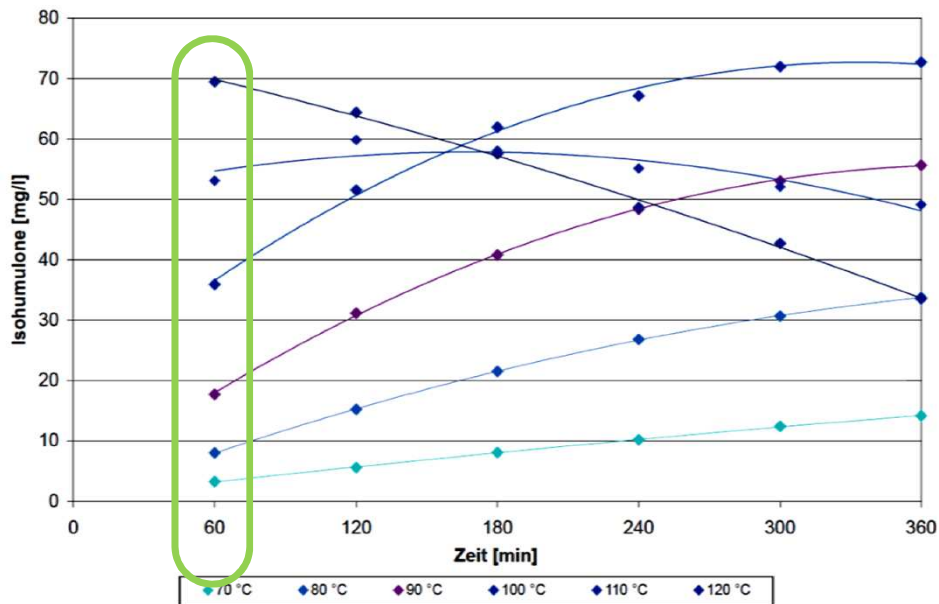
Ausbeute, Bitterstoffbilanz

25

Einflussfaktoren

1) Zeit und Temperatur

- 2) pH-Wert
- 3) Tipo de Produto
- 4) Frische des Hopfenprodukts
- 5) Höhe der Hopfengabe
- 6) Stammwürze



Quelle: Hopfenbuch

Fakten:

- Unter 80 °C findet keine Isomerisierung von α -Säuren statt
 - je kürzer die Kochzeit, desto niedriger ist die Isomerisierung (bei konstanter Temperatur)
 - je höher die Kochtemperatur, desto besser ist die Isomerisierung (bei konstanter Kochzeit)
 - Bei Kochtemperatur (100 °C) wird erst nach 4 Stunden ein Maximum erreicht, bei Druckkochung (120 °C) schon nach 20 Minuten
- **Na pratica a isomerização não ocorre apenas durante toda a fervura, mas durante toda a fase quente (carga térmica/tempo de resfriamento)**

Rendimento e Balanço de Amargor

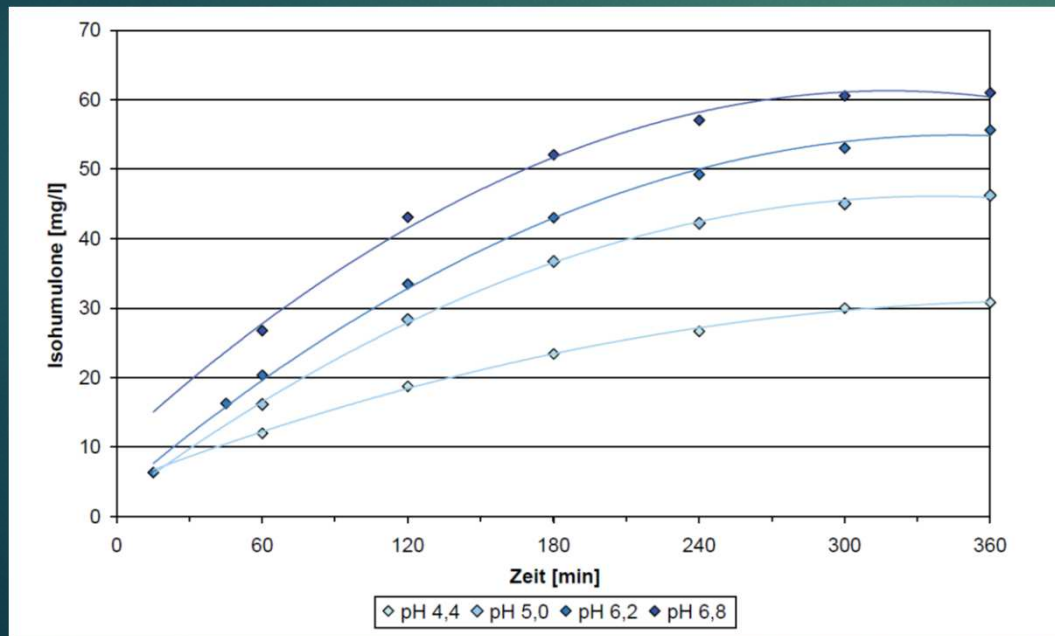
26

Influenciado

- 1) Tempo e Temperatura
- 2) pH e Composição do Mosto**
- 3) Tipo de Produto
- 4) Frescor do Lúpulo
- 5) Quantidade da Dosagem
- 6) Extrato Original



Influencia de diferentes valores de pH do mosto na Isomerização em uma fervura isotermica de 90 °C (Dosagem em Pellets, 96 mg α/l)



Quelle: Hopfenbuch

Fatos:

- O valor do pH determina a **Solubilidade** do Iso- α -Ácido e mais especificamente do α -Ácido
- α - Ácidos **isomerizam melhor** em um **pH- mais alto** (melhor acidificação no final da fervura))
- Água cervejeira com baixa alcalinidade residual resulta em um mosto com baixo pH, o que dificulta muito a isomerização.
- A utilização de adjuntos leva a uma redução no efeito tampão e na redução do pH, resultando numa menor isomerização.

Limites de Solubilidade de α - e Iso- α -Ácidos em água em temperatura ambiente (20°C°) com diferente pH

pH-Wert	Alfa Ácidos [mg/l]	Iso-Alfa Ácidos [mg/l]
4,2	<2	500
4,8	21	1700
5,0	40	2000
5,2	84	2400
5,9	480	Nenhum Valor

Rendimento e Balanço de Amargor

27

Influenciado

- 1) Tempo e temperatura
- 2) pH
- 3) Tipo do Produto**
- 4) Frescor do Produto**
- 5) Tamanho da dosagem
- 6) Extrato Original

Fatos quanto ao Tipo do Produto:

- Em pellets Tipo 90 e Tipo 45 o andamento da solubilização dos compostos de amargor e consequentemente a somerização são idênticos.
- Com extrato de lúpulo, em vista da pequena quantidade de bagaço, ocorre uma menor absorção dos compostos de amargor e consequentemente maiores rendimentos
- Lúpulo em flor tem rendimentos de 10 atpe 15 % mais baixos pois, compostos de amargor são dificilmente extraídos de um grânulo de lupulina intacto.

Fatos para Dosagem de Lúpulos Frescos:

- Sob a presença de oxigênio em lúpulo velho (HSI >0,5) percebe-se aumento do rendimento de amargor mas perdas de qualidade.
- Se analisarmos apenas a Unidade de Amargor (IBU), esta será mais alta em relação a concentração absoluta de Iso-Alpha-Ácidos.
- A qualidade do amargor feita com estes lúpulos velhos e faciente perceptível.

Rendimento e Balanço de Amargor

28

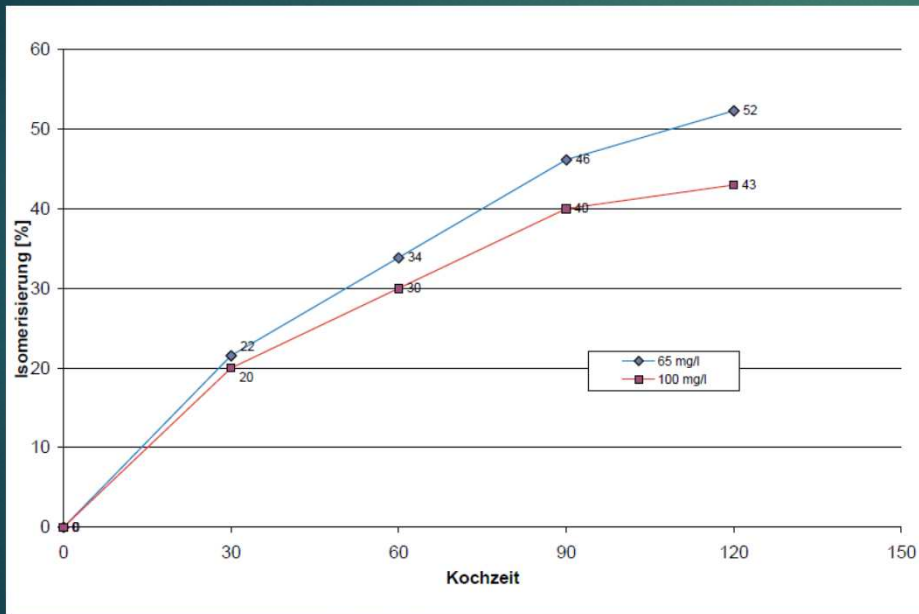
Influenciado

- 1) Tempo e Temperatura
- 2) pH
- 3) Tipo do Produto
- 4) Frescor do Produto
- 5) Quantidade da Dosagem**
- 6) Extrato Primitivo



Fatos:

- Quantidades normais de 40 até 60 mg/l de Alfa ácidos não influencia nos rendimentos.
- Apenas em dosagens muito elevadas os rendimentos são influenciados negativamente. Narzis relata de uma redução de 18% em uma duplicação de uma dosagem de 80 para 160 mg/l.



Grau de Isomerização correlacionada com o tamanho da dosagem de 65 até 100 mg α -ácidos por Litros
[EBC Manual of Good Practice]

Rendimento e Balanço de Amargor

29

Einflussfaktoren

- 1) Tempo e Temperatura
- 2) pH
- 3) Tipo de Produto
- 4) Frescor do Produto
- 5) Quantidade da Dosagem

6) Extrato Original

Extrato Original [°P]	10,0	12,5	15,0
Lupulo em Flor	25	20	16
Pellets	30	30	27
Extrato	31	28	26

Fatos:

- Brassagens com Extrato Original elevado (Ex. Bockbier ou High Gravity Brewing) apresentam rendimentos menores de amargor:
 - Aumentos na concentração de proteína no mosto resultam em maior coagulação de proteína e portanto em mais Trub.
 - Em mostos mais concentrados o pH normalmente é mais baixo e por isso a solubilização do amargor menor.

Rendimento e Balanço de Amargor

30

Conclusão:

- Uma grande gama de fatores influenciam para a incorporação dos compostos de amargor/rendimentos.
- O domínio do conhecimentos destes fatores permite uma dosagem mais acertiva para o **atingimento** de melhores **rendimentos** e um exato atingimento do amargor. Para isso é fundamental a determinação exata do rendimento da planta:

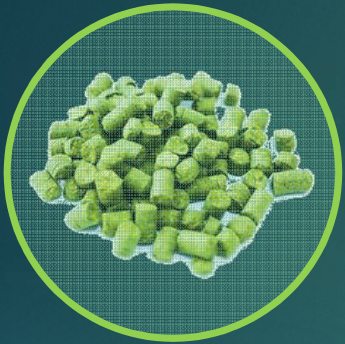
$$\text{Rendimento de Amargor não Especifico [\%]} = \frac{\text{IBU na Cerveja (fotometrico)} \times \text{Apronte [hl]} \times 10}{\text{Lúpulo [g]} \times \text{KW [\%]}} \times 100 \%$$

$$\text{Rendimento de Amargor Específico[\%]} = \frac{\text{Iso-acido ina Cerv./Mosto [mg](HPLC)} \times \text{Apronte [hl]} \times 10}{\text{Lúpulo [g]} \times \text{Concentração de alfa no lúpulo [\%] (HPLC)}} \times 100 \%$$

Calculo de Uma Dosagem de Lúpulo

Conceitos Básicos

31



?

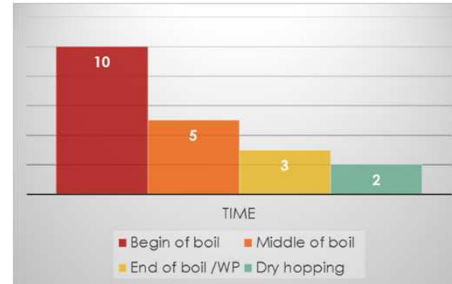


Qual Variedade?

→ mais de 100 variedades disponíveis, perguntas básicas:

- Intensão de Utilização: Aroma/Amargor/ Flavour Especial
- Disponibilidade, Custo

→ **Quanto mais tarde for a dosagem menor será a alternativa para substituição em caso de falta no mercado.**



→ Sempre é bom pensar na alternativa de **mistura de variedades**. Uma alteração de uma variedade numa dosagem mista devido a falta da variedade no mercados é em regra menos dramático que uma substituição completa de uma única variedade

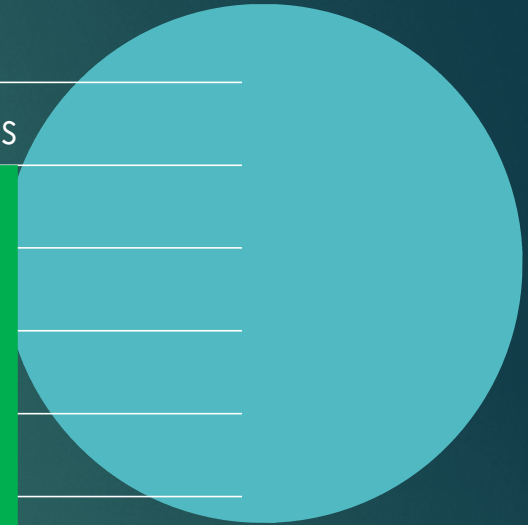
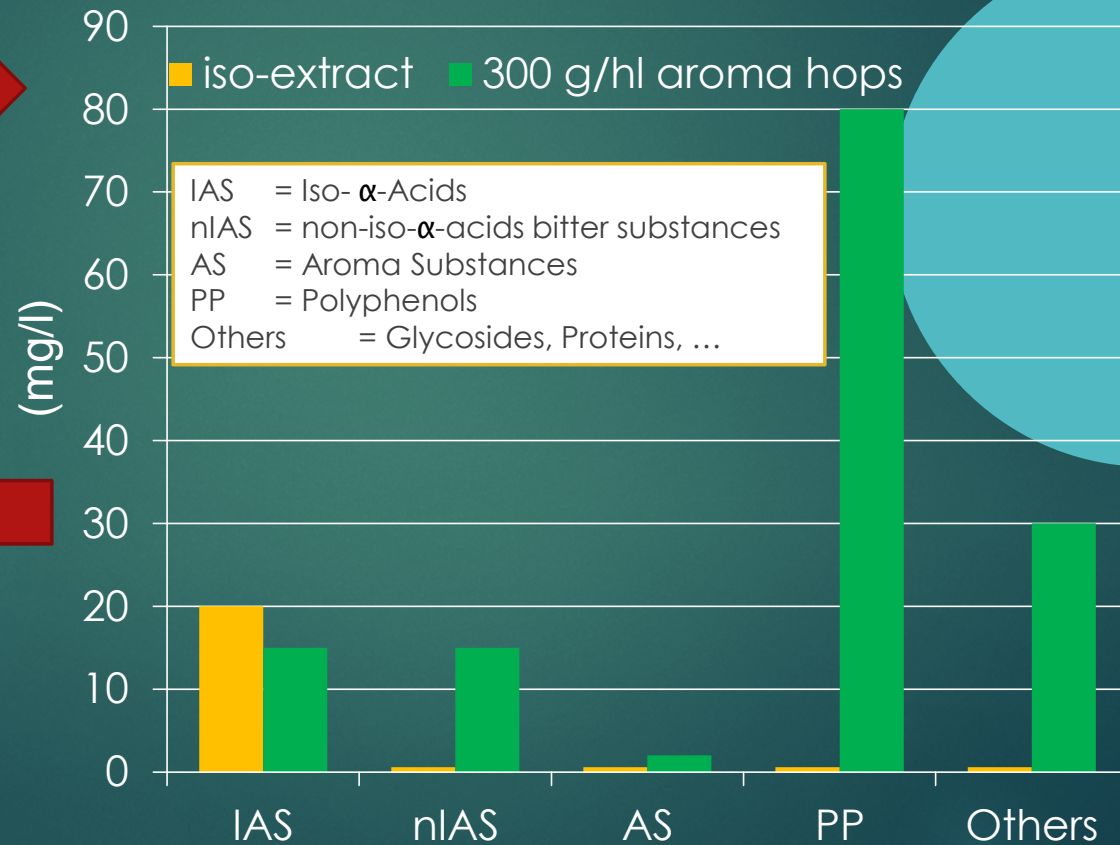
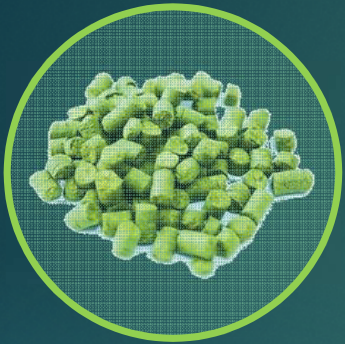
→ ***Make up your own mind, build up your knowledge***

Calculo de Uma Dosagem de Lúpulo

Conceitos Básicos

32

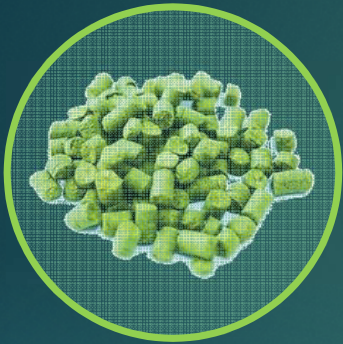
Dias Cervejas Comerciais (≈20 Bitter Units)



Calculo de Uma Dosagem de Lúpulo

Conceitos Básicos

33



Recomendações Gerais para Dosagem de Lúpulo

- Uma **dose de Lúpulo aromático** no fim da fervura **abaixo 20 g/hl não tem grande efeito.**
- Para transferir os **aromas na última dosagem**, são necessários no mínimo uma quantidade de Óleos Totais de **0.2 bis 0.5 ml/hl.**
- Para ultrapassar o **limiar de percepção do Linalool** (aprox.. 20 $\mu\text{g/l}$) é necessária uma dosagem de **30 até 40 $\mu\text{g/l}$.**
- Para conseguir um efeito positivo dos Polifenóis, é necessária uma **dosagem de 20 até 30 mg/l.**

Cálculo de Amargor na Fase Quente

Exemplo

34

Método

(em rendimentos conhecidos e definidos pontos de dosagem):

Fim da Fervura

1



Determinação da última dosagem(n) Final da Fervura (KE), WHP ou DH levando em consideração os Óleos Totais ou Linalool. Quantidade de pellets e das variedades (n) está fixada. A dosagem de Alfa Ácidos na fase quente multiplicada pelo rendimento (taxa de isomerização) nos fornece a esperada quantidade de Iso-Alfa-Ácidos.

2



Para a dose no **meio da fervura** recomenda-se basear os cálculos em relação a **Concentração de Polifenóis**. A quantidade de pellets representa a quantidade de Alfa-Ácidos, multiplicado pela taxa de isomerização (rendimento) resulta na quantidade de Isp-Alfa-Acidos Dosados.

3



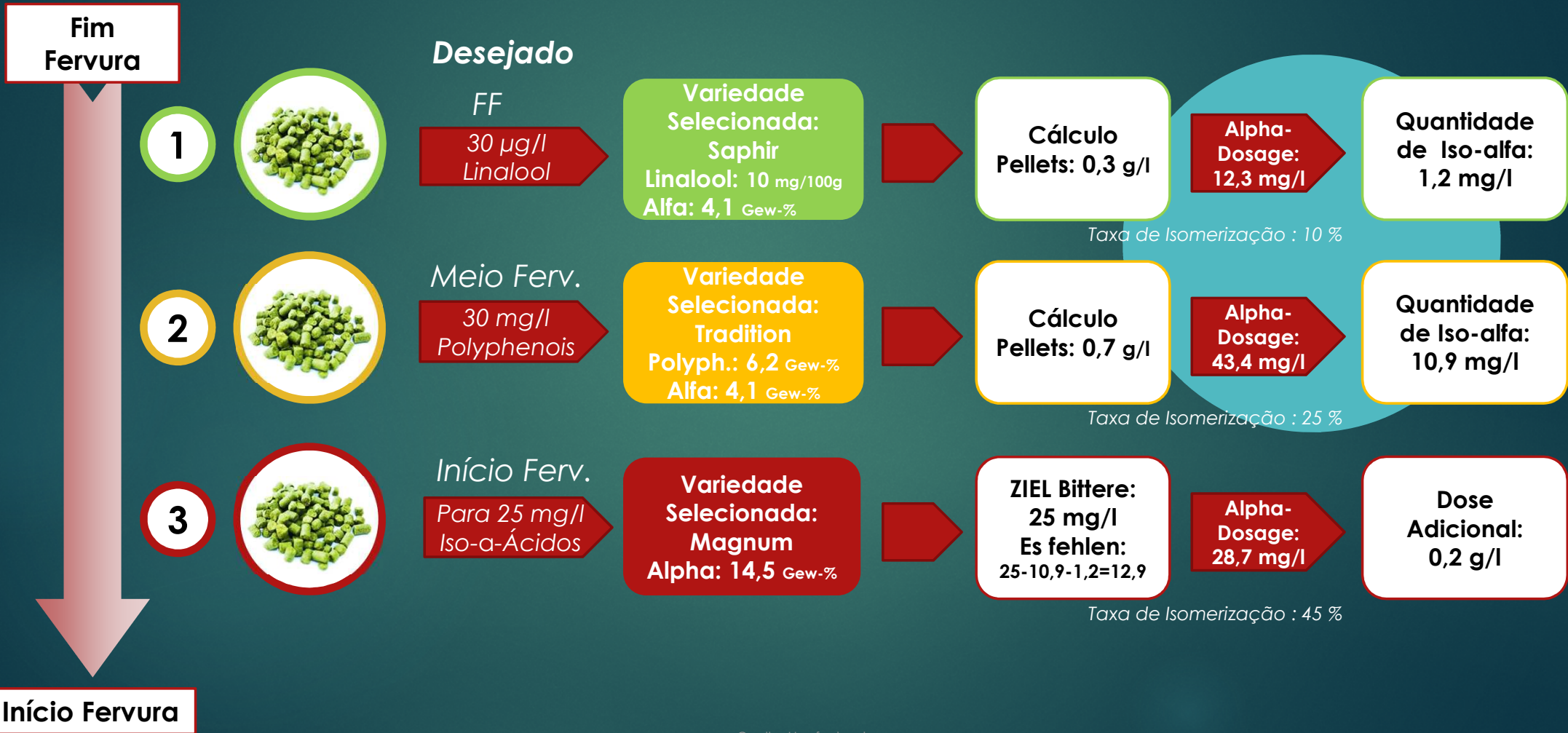
Do total de Iso-Alfa-ácido desejado na cerveja deve-se descontar estes incorporados durante o meio da fervura e do fim da fervura. Sabendo-se o rendimento de amargor do início da fervura, pode-se então calcular a quantidade de alfa-ácidos faltante.

Início Fervura

Cálculo de Amargor na Fase Quente

Exemplo

35



Literatura

- ▶ Uma grande parcela das informações foram retiradas desta bibliografia

